



1 1. 前記触媒的に活性な粒子が約 5～40 重量%存在することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

1 2. 前記炭化水素が約 50～95 重量%存在することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

1 3. 前記電極インクが前記膜の表面上に吹き付けられることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

1 4. 前記電極インクが前記膜の表面上にブラシで塗られることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

1 5. 前記電極インクが前記膜の表面上にスクリーン印刷されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

1 6. 前記電極インクが複数の適用で膜の表面上に吹き付けられ、塗られ、印刷されおよび/または塗布されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

1 7. 約 300℃迄の温度での圧力下で膜の表面に電極インクを結合させる工程をさらに有することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

1 8. 前記電極インクが基体の表面に適用され次いで電極インク層が前記基体から膜の表面に転写されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

1 9. 前記電極インク層が熱プレスによって前記膜の表面に転写されることを特徴とする請求項 1 8 に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

### 膜上に触媒的に活性な粒子を印刷する方法

#### 発明の分野

本発明はイオン交換膜の一方または両方の表面に存在する複数の導電性で、触媒的に活性な粒子を有するイオン交換膜から構成される電極構造体を製造する方法に関する。導電性で触媒的に活性な粒子は膜および電極構造体 (membrane and electrode structure) が電気化学的セルに使用されるとき粒子状の電極として働く。膜および電極構造体は燃料電池において特に有用である。

#### 発明の背景

「M&Eセル」と呼ばれるものは膜および電極構造体を使用する電気化学的セルである。かかるセルは電気化学的製品を製造するための電解セルとして操作され、または電気エネルギーを生成するための燃料電池、気体生成装置および方法、化学合成装置、化学的な処理および処理装置および方法、気体線量測定および検出器その他として操作される。例えば、電解セルは塩化ナトリウムのようなハロゲン化アルカリ金属の電解または水の電解に使用される。M&Eセルは当業者によく知られている。

気体-液体透過性多孔質電極とイオン交換膜との接触はM&Eセルの効率に対する重要な要因である。電極の厚さが一様でない、または電極とイオン交換膜との接触が十分でないときは、電極の一部が容易に剥離しセルの電気的特性に悪影響をおよぼす。M&E構造の利点は損なわれまたは失われる。

膜および電極構造体は現在いくつかの技術で製造されている。米国特許第 3, 297, 484号は電極のための代表的な触媒材料、膜および電極構造体のためのイオン交換樹脂、および電流収集端子を含む電極構造体のための材料を詳細に示している。触媒的に活性な電極は微細に分割された金属粉末、通常はポ

リテトラフルオロエチレン樹脂のような結合剤と混合されている、から作られる。電極は固体ポリママトリクス、シートまたは膜の一方もしくは両方の表面上に結合された樹脂と金属の混合物から形成される。

米国特許第 3, 297, 484号では、材料のエマルジョンからフィルムを作

ることによって樹脂と触媒的に活性な粒子の混合物が電極構造体中に形成され、またはそうでなく、樹脂バインダーと触媒的に活性な粒子が乾式混合され、電極として使用されるように成形または切断されるシートに成形され、加圧され、焼結される。樹脂と触媒的に活性な粒子の混合物はまたカレンダー圧延され、加圧され、キャストまたは他の方法でシートに成形されてもよく、または繊維強化布またはマットが混合物で含浸され表面被覆されてもよい。米国特許第3,297,484号では記載された電極は燃料電池に使用されている。米国特許第4,039,409号では触媒とバインダーとの混合物から作られた結合された電極構造体は気体生成装置および方法における電極として使用されている。

米国特許第3,134,697号には、触媒的に活性な電極をイオン交換膜の表面内に組み込むための多くの方法が記述されている。一つの実施例によれば、上述されているように、触媒的に活性な粒子と樹脂バインダーから作られた電極材料がイオン交換膜の表面上に、またはイオン交換膜の表面内に電極材料を加圧するために使用される加圧ブラテン上に塗布 (spread) されてもよく、そしてイオン交換膜と電極または電極材料との集合体がブラテン間に置かれ、好ましくは高温で、膜中および電極材料中の樹脂が、樹脂が部分的に重合している場合は、完全に重合し、または樹脂が熱可塑性バインダーを含んでいる場合は流動するのに十分な圧力を受ける。

ポリテトラフルオロエチレンおよびポリヘキシフルオロエチレンを含むフルオロカーボンポリマーのようなバインダーを電極インクに添加することは公知である。可溶性の粘性材料のような粘度調整剤を電極インクに添加することも公知である。

膜および電極構造体を構成する方法はまた、セコンド シンポジウム「エレクトロード マテリアルズ アンド プロセシズ フォア エナジー

コンベンション アンド スタアレージ」171回エレクトロケミカル ソサエティ ミーディング、1987年5月、に発表されたイー エー チチアネリ、シー デルイン、イー レッド、およびエス スリバサンの「メソード ツウ アドバンス テクノロジー オブ プロトン エックスチェンジ メンブラン

フューエル セルズ」("Method to Advance Technology of Proton Exchange Membrane Fuel Cells"; E.A. Ticianelli, C. Derouin, A. RedondoandS. Srinivasan; Second Symposium "Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage"; 171st Electrochemical Society Meeting, May, 1987) に記述されている。この方法では、触媒およびテフロン (TEFLON (登録商標) イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール、アンド・カンパニー (E. I. du Pont de Nemours and Company) から商業的に入手できる) 上の20%白金の線状沈澱 (floculent precipitate) が作られる。フロッキングされた混合物は紙上にキャストされ、30分焼結される。電極には次に塩化第二白金酸がブラシで塗られ、85℃で、30分焼結される。電極には次に塩化第二白金酸がブラシで塗られ、ついでホウ水素化ナトリウムの水性混合物で還元される。

それから電極は洗浄され電極表面上にナフィオン (NAFION (登録商標) イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー (E. I. du Pont de Nemours and Company) から商業的に入手できる) 溶液が塗られる。溶液処理の方法が「プロシージャー フォア プリベアリング ソリューション キャスト ペルフルオロスルホネート イオノマー フィルムズ アンド メンブランズ」、アール ビー ムーア アンド シー アール マーチン、アナル、ケム、58、2569 (1986) ("Procedure for Preparing Solution Cast Perfluorosulfonate Ionomer Films and Membranes", R. B. Moore and C. R. Martin, Anal. Chem. 58, 2569 (1986)) および「イオン エックスチェンジ セレクティビティ オブ NAFION (登録商標) フィルムズ オンエレクトロード サーフエーシズ」、エム エヌ ツェンチルメイ アンド シー アール マーチン、アナル、ケム、56、1898、(1984) ("Ion Exchange Selectivity of NAFION Films on Electrode Surfaces",

M. N. Szentirmay and C. R. Martin, Anal. Chem., 56, 1898 (1984)) に記述されている。NAFION (登録商標) と呼ばれる溶液は、例えば、プロパノールのような低沸点のアルコールまたはエチレングリコールのような高沸点のアルコールである溶媒から作ることができる。高沸点のアルコールの場合には、処理され

た電極は不活性ガス中で約140℃に加熱されてアルコールを駆逐する。それから電極は熱過酸化水素溶液中で次いで硝酸中で洗浄される。このNAFION (登録商標) 合浸工程の次にイオン交換膜上への電極の適当な温度および圧力での充分な時間の熱加圧が行われる。

カーボン支持材料上の白金触媒が、TEFLON (登録商標) または紙のような適当な基材上に印刷されるトランスファークャタライゼーション (transfer catalyation) を用いて、少なくとも0.2mg/cm<sup>2</sup>の貴金属を含有する電極を形成することが可能である。特に、基本的には支持された白金触媒電極インクから作られたデカル (decals) であるこれらの電極は基材上に塗装され (painted) あるいは吹き付けられ (sprayed) そして乾燥されイオン交換膜上に熱加圧される。膜の表面に電極インクを適用するこのデカル法と呼ばれる方法は成功的であったが電極のデカルを作りそして次にそれを膜に転写するという骨の折れる工程を含んでいる。

上述した全ての技術において、液体を基にしたエマルジョンの利用と電極材料のフィルムを形成しその後電極材料のシートをイオン交換膜上に結合あるいは加圧するという幾つかの処理工程を必要とし、または膜および電極構造体を作るためにバインダーとかなりな量の高価な触媒材料を使用することが必要であった。同様にこれら従来技術では、容認できる電極を作るためには触媒の多くの使用量 (loadings) が必要であった。電極を作製する方法は効率的でなくかつ再現性が乏しかった。

従来技術によれば、各種の燃料電池、気体生成システムおよび他の装置における膜の保水性または膜および電極構造体の性能を顧ることなく、支持されない触媒材料の3.0mg/cm<sup>2</sup>または更にそれ以下という少ない使用量を有する膜および電極構造体を作成することは不可能であった。

米国特許第4,272,353号は膜の表面を摩耗しまたは物理的に粗くして

微細に分割された触媒粒子を膜の表面にロッキング (locking) し、一体化または固定することによってこれら問題の幾つかを解決することを試みている。特に、触媒が膜の表面上に堆積する前に表面が適当な摩耗または物理的な粗面化を

受ける。しかし、摩耗工程は結果として膜の強度、寸法安定性および電気的な特性に有害な影響を生じる。さらに、膜の摩耗は付加的な処理工程を必要とする。

さらに、プロトン形態の膜に触媒インクを直接適用することは非常にうまくいかなかった。アルコール担体はそれが適用される膜に膨潤および変形を生じる。

触媒的に活性な粒子および/または結合剤の懸濁液を作るためにインクに添加物を添合することともまた公知である。テトラブチルアルミニウムヒドロキシドグリセロール類およびエチレングリコールのような添加物は膜の表面上への電極インクの印刷を容易にする公知の添加物である、しかしそのような添加物は膜中に含まれている多くのバインダーおよびイオン交換ポリマーと不利に相互作用する。

従って、電極が効率的に、高い費用を要せず、かつ再現性よくイオン交換膜上に適用されて、均一な電極構造体を形成する膜および電極構造体の製造方法、触媒の使用量が比較的少量であり、操業中クラックまたは変形せず、構造体のイオン伝導率が不利に減少せず、構造体の強度に影響することなく、かつ膜中に含まれるイオン交換樹脂と不利に相互作用することのない、製造方法が求められている。

#### 発明の要約

本発明は膜および電極構造体の製造法であり、構造体は下記の組成を有するインクを印刷することによって電極を膜に結合することによって形成される；

a) 触媒的に活性な粒子 (支持されまたは支持されない)、好ましくは5〜40重量%；

b) エーテル、エポキシまたはケトン結合およびアルコール基を有する懸濁

媒、この懸濁媒は好ましくは処理温度で非固体であり、好ましくは50〜95重量%であり、好ましくは1-メトキシ2-プロパノール (「MOP」) である；

c) 任意に、ペフルオリネーテッドスルホニルフルオリドポリマーのようなバインダー、好ましくは0〜25重量%、かかるポリマーは好ましくはNAFION (登録商標) ペフルオリネーテッドスルホニルフルオリドポリマー (イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー [E. I. du Pont de Nemours and Company] から商業的に入手できる)、好ましくは炭水化合物溶媒中の溶液、また

はベルフルオリネーテッドスルホン酸ポリマであり、好ましくは0~25重量%、かかるポリマはNAFION (登録商標) ペルフルオリネーテッドスルホン酸 (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー (E. I. du Pont de Nemours and Company) から商業的に入手できる) であり、好ましくはイソプロピルアルコールおよび水の溶液である。

電極インクは膜の表面上に印刷され、塗布されまたは結合される。電極インクは任意に高圧および高温で膜の表面上にプレスされる。他の実施例では電極インクは適当な基体上に印刷され、塗られ、または吹き付けられて「デカル」と呼ばれるものを形成する。デカルは次いでイオン交換膜の表面上にホットプレスされる。インクは容易に膜に密着しそれによって電極構造体の離隔の可能性を減少し、電極層が均一に適用され、膜/電極界面における気泡の発生が減少し、また膜の強度、寸法安定性または電気的性質に悪影響がない。

本発明の方法によって作製された本発明の膜および電極構造体は特に燃料電池に有用である。

#### 発明の詳細な説明

本発明の膜および電極構造体は下記の組成からなる電極インクを有する:

- a) 触媒的に活性な粒子 (支持されまたは支持されない)、好ましくは5~40重量%;
- b) エーテル、エポキシまたはケトン結合およびアルコール基を有する懸濁

媒、この懸濁媒は好ましくは処理温度で非固体であり、好ましくは50~95重量%であり、好ましくは1-メトキシ2-プロパノール (「MOP」) である;

- c) 任意に、ベルフルオリネーテッドスルホンフルオリドポリマのようなバインダー、好ましくは0~25重量%、かかるポリマは好ましくはNAFION (登録商標) ペルフルオリネーテッドスルホンフルオリドポリマ (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー (E. I. du Pont de Nemours and Company) から商業的に入手できる)、好ましくは炭水化物溶液、またはベルフルオリドスルホン酸ポリマであり、好ましくは0~25重量%、かかるポリマはNAFION (登録商標) ペルフルオリネーテッドスルホン酸 (イー・

アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー (E. I. du Pont de Nemours and Company) から商業的に入手できる) であり、好ましくはイソプロピルアルコールおよび水の溶液である。

電極層は公知の触媒的に活性な粒子または材料から作ることができる。陽極は好ましくは一またはそれ以上の白金、ルテニウム、ロジウム、およびイリジウムのような白金族金属およびそれらの導電性酸化物、およびそれらの導電性還元酸化物 (reduced oxides) から形成される。陰極は好ましくは鉄、ニッケル、ステンレス鋼、脂肪酸ニッケル塩の熱分解生成物、安定化ラニエー (Raney) ニッケル、カーボニルニッケルおよび白金族金属を支持している炭素粉末の一またはそれ以上によって形成される。触媒は支持されまたは支持されない。好ましい触媒は白金触媒 (プリシアスメタルズコーポレーション (Precious Metals Corp.)) によって製造されている) であり、好ましくはVULCAN (登録商標) (キャボットコーポレーション (Cabot Corp.)) によって製造されている) として知られているカーボン支持体上の20%白金である。

触媒的に活性な材料は通常の方法で100オングストロームから1000オングストローム、特に120オングストロームから500オングストロームの粒径を持つ粉末の形でインクに組み込まれる。

加水分解されたまたは加水分解されないスルホンフルオリドポリマ、好ましくはポリマ溶液、がインクに組み込まれる。ポリマは典型的には電極とイオン

交換膜とのバインダーとして用いられる。ポリマは膜および電極構造体のイオン伝導率を著しく弱めまたは減少することなく電極インクと膜との間の結合を容易にする。

本発明が関連するスルホンフルオリマ類 (および対応するベルフルオリネーテッドスルホン酸ポリマ類) は $-CF_2CFR(SO_2X)$ 基、但しRはF、Cl、 $CF_3$ またはC<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>ベルフルオリアルキル基、およびXはFまたはCl、好ましくはFである、を含む側鎖、を持つフッ素化ポリマである。通常は側鎖は $-OCF_2CF_2SO_2$ または $-OCF_2CF_2SO_2F$ 基、好ましくは後者、を含む。クロラルカリ膜中での使用に対してはベルフルオリネーテッドポリマが好適である。側鎖 $-OCF_2CF_2CF_3$

10) k-(CF<sub>2</sub>)<sub>j</sub>-SO<sub>2</sub>F, 但し k は 0 または 1, j は 2, 3, 4, または 5, を含むポリマが使用できる。ポリマは側鎖-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>X, 但し X は F または Cl, 好ましくは F, を含んでもよい。

好ましいポリマは側鎖-(OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>FR(SO<sub>2</sub>X, ここで R<sub>f</sub>, Y および X は上で定義され, r は 1, 2 または 3, を含む, 特に好ましいのは側鎖-OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>FR を含むポリマである。他の好ましいバインダーはポリテトラフルオロエチレンおよびポリヘキシフルフルオロエチレンなどのフルオロカーボンポリマ類を含む。分散性を改善するために、長鎖炭化水素型の界面活性剤またはフッ素炭化水素型の界面活性剤を必要割合で組み込むことも可能である。

懸濁媒はエーテル、エポキシまたはケトン結合およびアルコール基を有する炭化水素であり、処理温度で非固体である。好ましい懸濁媒はMOPである。他の適当な懸濁媒は1-エトキシ-2-プロパノール; 1-メトキシ-2-メチル-2-プロパノール; 1-イソプロポキシ-2-プロパノール; 1-プロポキシ-2-プロパノール; 2-アフェノキシ-1-プロパノール; 2-エトキシ-1-プロパノール; 2, 3-エトキシ-1-プロパノール; 2-メトキシ-1-プロパノール; 1-ブトキシ-2-プロパノール; またはそれらの混合物を含む。上述した例において、プロパノール成分は他のアルコール類例えばエタノールまたはブタノールで置換されてもよい。

本発明の懸濁媒はそれ等が溶媒として、触媒的に活性な粒子およびベルフルオ

ロスルホン酸ポリマ (またはベルフルオリネーテッドスルホンフルオリドポリマ) のためのキャリアまたは懸濁媒として作用するので特に有用である。さらに、懸濁媒はベルフルオロスルホン酸ポリマ (またはベルフルオリネーテッドスルホンフルオリドポリマ) と著しく相互作用、それは操業の間膜および電極構造体のイオン伝導率を弱めまたは減少する、しない。さらに、懸濁媒は粘度調整剤として働き膜中に含まれているイオン交換ポリマと相互作用することなく電極インクを膜の表面上に印刷または塗布するのを容易にする。

触媒的に活性な粒子およびイオン交換ポリマのインク中の好適な含有量は電極の特性に依存する。燃料電池の場合、イオン交換ポリマの触媒のカーボン支持重

量に対する好ましい比率は約1:3の比率である。

電極粉末を含むインクの粘度は印刷前に好ましくは1から102ポアズ特約102ポアズに制御される。粘度は(i)粒子寸法を選択すること、(ii)触媒的に活性な粒子およびバインダーの組成、(iii)水および懸濁媒の含有量または(iv)好ましくは粘度調整剤を組み込むことによって制御できる。

好適な粘度調整剤はカルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、およびセルロースのようなセルロース型の材料およびポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ナトリウムポリアクリル酸エステルおよびポリメチルビニルエーテルを含む。

本発明の方法に従って膜の表面上に堆積される触媒材料の量は臨界的ではない。「ブシュードホモジェニアス キャタリスト レイヤー モデル フォアポリマ エレクトロライト フューエル セル」と題されたティエー スプリングーおよびエス ゴッテスフェルドの論文、ロスアラモス ナショナル ラボラトリ、モデリング オブ バッテリーズ アンド フューエル セルズ、エレクトロケミカル ソサエティ、("Pseudohomogeneous Catalyst Layer Model for Polymer Electrolyte Fuel Cell", T. Springer and S. Gottesfeld, Los Alamos National Laboratory, Modeling of Batteries and Fuel Cells, Electrochemical Society, PV91-10, 1991)には燃料電池の電極の厚さは約5ミクロンに構成されるべきことが示されている。この厚さはプロトン導電率と触媒層のポリマ中の酸素透過率の均衡を与える。本発明によれば、本発明のインクが膜

の表面上への触媒材料の驚くべき少量の堆積を許容することが見いだされた。この面は貴金属触媒の重量を含み支持体を除外する。本発明によれば、触媒粒子は膜の表面上に0.2mg触媒/cm<sup>2</sup>(支持)から約20mg/cm<sup>2</sup>(非支持)迄およびそれ以上の範囲で堆積されてもよい。しかし、高い量、すなわち約2.0mg/cm<sup>2</sup>を超える触媒の使用量、ではバインダーを添加して表面上への触媒材料のよりよい密着または固着をもたらすことが重要である。しかし、バインダーは任意的なものであり、触媒の使用量が約2.0mg/cm<sup>2</sup>またはそれ以下では構造上の保全性のためにには必要ない。



が達成されるまで繰り返されてもよい。2から4パス、一般には3パス、が最適な特性を作る。

その後、インクを膜の表面上に固着することが望ましい。インクは膜の表面上に圧力、熱、接着、バインダー、溶媒、静電、などの一つまたは組合せによって固着することができる。インクを膜の表面上に固着するための好ましい例は圧力により、または熱によりまたは圧力と熱の組合せによる方法である。圧力および熱は当業者によって調整可能である。電極層を膜の表面上に100℃から300℃で、好ましくは150℃から280℃、最も好ましくは130℃で510から51,000kPa(5から500気圧)、好ましくは1015から101,500kPa(10から100気圧)、最も好ましくは2030kPa(20気圧)の圧力でプレスし、それによって電極層とイオン交換膜との強く結合した構造体を得ることができる。

膜上に形成された電極層は好ましくは気体透過性の多孔質層であるべきである。孔の平均直径は0.01から50 $\mu$ m、好ましくは0.1から30 $\mu$ mである。多孔度は一般に10から99%、好ましくは10から60%である。

膜の表面上にインクを固着するのに熱を用いるときは、約80℃から膜の分解温度以下迄の温度が好ましい。手動プレス、平板プレス、バックアップ平板に対してローラーまたは複数のローラーをプレスすること、バックアップローラー(または複数のローラー)に対してローラーまたは複数のローラーをプレスすること、または手動的にまたは自動的に圧力を印加する適当な手段によって加圧は実行され得る。表面上に粒子を固着するのに適した高温は表面上に触媒インクを有する膜を炉中でまたは他の適宜な加熱装置で加熱することによって、圧力板(または複数の板)を加熱することによって、加圧ローラー(または複数のロー

ル)を加熱することによって、外部の加熱ランプによって、または他のどのようなものでも適宜な加熱装置または上述したものの組合せによって達成され得る。圧力と熱が同時に印加されるときは、加熱装置が圧力板または加圧ローラー(または複数のローラー)に組み込まれてもよく、または加圧装置と協力して用いられる外部の熱源の適宜な組み合わせであってもよい。

一般に、熱を加える時間の長さは臨界的ではなく、その上に堆積された触媒粒子または粉末を有する膜の表面に印加される温度および/または圧力に依存する。典型的には、熱は約1分以下から約2時間まで印加され、約2030kPa(20気圧)の圧力が約130℃の温度とともに用いられるときは、熱は約1分以下から約15分、好ましくは約2分印加される。

好ましい実施例においては、膜の表面上に触媒材料の粒子を固着するために用いられるプレートまたはローラーの表面はTEFLON(登録商標)、フルオロカーボンまたは他の適宜な剥離材の被覆のような剥離表面をその上に有してもよい。

電極構造体はまたデカルと呼ばれる処理によって膜の表面上に適用することもできる。特に、膜電解質上に触媒層を直接印刷するのに替わる方法は基体または紙の一片の上に触媒を被覆し、塗布し、吹き付けまたはスクリーン印刷し、ついで触媒を紙から膜に転写することである。この処理は燃料電池の分野で公知である。この処理方法においては、インク配合物が準備され好ましくは水と混合される量のTEFLON(登録商標)、好ましくはTEFLON(登録商標)30B(イニ・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー(E. I. du Pont de Nemours and Company)から商業的に入手できる)が添加される。TEFLON(登録商標)は触媒層の乾燥重量の10%から70%、好ましくは30%から50%を構成すべきである。混合物は熱または酸性化を用いてフロッキングされる。混合物は真空濾過によって紙の一片上にキャストされる。水は紙を通して抜きとられ固体、フロッキングされた濾液が紙の上の一枚な層の中に残る。この紙は、触媒層を下にして、テフロン化されたまたは耐湿性のカーボン紙の片上に置かれる。カーボン紙、触媒層および触媒層の紙裏打ちが濾紙の間に挟まれ余分の水が押し出される。この集合体がプレスから取り出され濾紙が除かれる。

紙には水が腫く吹き付けられ紙の繊維が湿らされる。そして紙が取り去られ残ったものはTEFLON(登録商標)が結合した拡散型の燃料電池電極である。電極は通常乾燥され約332℃で約15から30分焼結される。

従来技術に記載されているように電極を紙の裏打ち(paper backing)の上に印



刷することもまた可能である。インクが乾燥した後、そのように印刷された2枚の紙が好ましくは加水分解されない形の、典型的にはスルホンフルオリドの形のフッ素化されたイオン交換膜の両側に置かれる。紙は印刷された領域が膜に面するように置かれる。通常膜は透明であり、紙はある程度半透明であると、二つの印刷された触媒層の位置合わせが容易である。このようにして作られたサンドイッチがプレスの加熱されたブラテン間に置かれる。プレスが閉じられ膜の表面における圧力が約1380kPa(200psi)までそして温度が約127℃まで上昇される。この条件が約2分間維持されその後膜および電極構造体のパッケージが取り出される。膜および電極構造体から紙を取り除くために、水を紙に吹き付けて繊維を湿らせてもよい。そして今や膜にしっかりと結合している触媒層から紙を剥離することができる。デカル処理の利点はプレスに先立ってインクの溶媒のほとんどを除去できることである。この方法はまた亀甲割れの少ない層をもたらす。この方法は印刷のための膜の取り付けを簡単にする。それはまた大量の触媒層の印刷および保存を可能にし、また受注した膜および電極構造体の製造を容易にする。

その上に電極層が形成されている膜は限定されない。それはカルボン酸基、スルホン酸基、燐酸基およびフェノール性ヒドロキシ基のようなイオン交換基を有するポリマから作ることができる。適したポリマはテトラフルオロエチレンとクロトリフルオロエチレンとスルホン酸基、カルボン酸基および燐酸基のようなイオン交換基またはイオン交換基に変換され得る反応性基を有するペルフルオロビニルモノマのようなビニルモノマのコポリマを含む。スルホン酸基のようなイオン交換基が導入されているトリフルオロエチレンのポリマまたはスルホン酸基が導入されているスチレン-ジビニルベンゼンのポリマの膜を使用することもまた可能である。

イオン交換膜は好ましくはフッ素化ポリマで作られる。「フッ素化ポリマ」と

いう語は通常、イオン交換型への加水分解によって全てのR基が失われた後、Fの数がポリマ中のF、HおよびC1の全数の少なくとも90%であるポリマを意味する。クロラルカルリセルでは、ペルフルオリネーテッドポリマが好適であり

、全ての-COOR基中のRがフッ素化される必要はない、何となればそれが加水分解中に失われるからである。フッ素化ポリマは好ましくはカルボキシルポリマと呼ばれるものまたはスルホンルポリマと呼ばれるものである。

カルボキシルポリマはフルオロカーボン主鎖を有しそれに官能基または同様に官能基を担うベンダント側鎖が付いている。ポリマが融液製造可能な形態の場合にはベンダント側鎖は、例えば-[-CF<sub>2</sub>Z-]t-W基、ここでZはFまたはCF<sub>3</sub>、tは1から12、Wは-COORまたは-CNであり、Rは低級アルキル、を含むことができる。好ましくは、ポリマの側鎖の官能基は末端基O-[-CF<sub>2</sub>Z-]t-W、ここでtは1から3である、中に存在するであろう。

-[OCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)<sub>m</sub>OCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)<sub>n</sub>CN]側鎖、ここでmは0、1、2、3、または4、を含むポリマが米国特許第3,852,326号に開示されている。ポリマは-(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>m</sub>OCF<sub>2</sub>COOR側鎖、ここでZおよびRは上に定義された意味を有しmは0、1、または2(好ましくは1)、を含んでもよい。

末端-O(CF<sub>2</sub>)<sub>p</sub>W基、ここでWは-COORまたは-CNとして定義されvは2から12、を含むポリマは好ましいものである。これらの基は-(OCF<sub>2</sub>CFY)<sub>n</sub>-O-C(F<sub>2</sub>)v-W側鎖、ここでY=F、CF<sub>3</sub>、またはCF<sub>2</sub>Cl、の一部であってもよい。特に好ましいのはvが2である上述した側鎖およびvが3である側鎖を有するポリマである。これらのポリマの中でm=1およびY=CF<sub>3</sub>であるポリマが最も好ましい。上述した文献はまたいかにこれらのフッ素化されたポリマを作るかについても記載している。

フッ素化されたポリマは同様にスルホンルポリマと呼ばれるものであってもよい。本発明が関係するスルホンルポリマは-CF<sub>2</sub>CFR<sub>1</sub>SO<sub>2</sub>X基、ここでR<sub>1</sub>はF、C1、CF<sub>2</sub>ClまたはC<sub>10</sub>ペルフルオロアルキル基、XはFまたはC1、好ましくはF、を含む側鎖を持つフッ素化ポリマである。通常、側鎖は-OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>X基または-OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>F基、好ましくは後者、を含んでい

るであろう。クロラルカルリ膜中での使用に対しては、ペルフルオリネーテッドポリマが好ましい。側鎖-OCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)<sub>0</sub>k-(CF<sub>2</sub>)j-SO<sub>2</sub>F、ここでkは0または1、jは3、4、または5、を有するポリマが好ましい。ポリマは側鎖-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>

$\text{SO}_2\text{X}$ 、ここでXはFまたはCl、好ましくはF、を有してもよい。上述の文献はこれらのフッ素化イオン交換ポリマをいかに作るかについても記載している。

好ましいポリマは側鎖 $-(\text{OCF}_2\text{CF})_r-\text{OCF}_2\text{CFR}_f\text{SO}_2\text{X}$ 、ここでR<sub>f</sub>、YおよびXは上に定義され、rは1、2、または3、を含む。特に好ましいものは側鎖 $-\text{OCF}_2\text{CF}[\text{CF}_3][\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}]$ を含むコポリマである。

重合は当業者に公知の方法で実行することができる。特に有用なのは $\text{ClF}_2\text{CFCl}$  2溶媒と $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO})_2$ 開始剤を使用する溶液重合である。重合は水性粒状重合または水性分散重合と引き続く凝固によっても同様に実行できる。

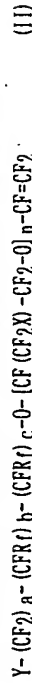
ペルフルオロイオン交換ポリマはテトラフルオロエチレンとここで開示される官能性モノマとのコポリマである。テトラフルオロエチレンと官能性モノマとのモルを基礎とした比率は1、5から5、6対1である。各モノマについて、テトラフルオロエチレンと官能性モノマとの最適の比率が実験によって定められる。テトラフルオロエチレンの官能性モノマに対する高い比率のコポリマは低い比率のコポリマより溶解性が低い。大部分のミセルが100オングストローム以下である液体組成を有することが望ましい。しかし代案は濾過または遠心分離によってより大きなミセルを除去することである。イオン交換膜のポリマはモノマIとモノマII（以下に定義される）とのコポリマから作ることもできる。任意に、第3の型のモノマをIおよびIIと共重合してもよい。

モノマの第1のタイプは次の一般式(I)で表される。



ここで、ZおよびZ'は独立に-H、-Cl、-F、または $-\text{CF}_3$ からなる群から選ばれる。

モノマの第2のタイプは次式(II)で表される化合物から選ばれる。



ここで、

Yは $-\text{SO}_2\text{Z}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COZ}$ 、および $\text{C}(\text{R}_3\text{R})_4(\text{OH})$ からなる群から選ばれ

Zは-I、-Br、-Cl、-F、-OR、または $-\text{NR}_1\text{R}_2$ であり；

Rは1から約10の炭素原子を有する枝分かれしたまたは線状のアルキル基またはアリールであり；

R<sub>3f</sub> およびR<sub>4f</sub>は独立に1から10の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基からなる群から選ばれ；

R<sub>i</sub> およびR<sub>j</sub>は独立に-H、1から約10の炭素原子を有する枝分かれしたまたは線状のアルキル基またはアリール基であり；

aは0～6であり；

bは0～6であり；

cは0または1であり；

a+b+cは0に等しくなく；

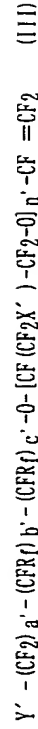
Xは-Cl、-Br、-F、または $n > 1$ のときそれらの混合物であり；

nは0から6であり；かつ

R<sub>f</sub> およびR<sub>i</sub>は独立に-F、-Cl、1から約10の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基および1から約10の炭素原子を有するフルオロクロロアルキル基からなる群から選ばれる。

特に好ましいのはYが $-\text{SO}_2\text{F}$ または $-\text{COOCH}_3$ ；nが0または1；R<sub>f</sub>およびR<sub>i</sub>が-F；Xが-Clまたは-F；かつa+b+cが2または3のときである。

第3の、かつ任意の、適したモノマは一般式(III)で表される化合物から選ば



ここで

Y'は-F、-Clまたは-Brであり；

a' およびb'は独立に0～3であり；

c'は0または1であり；

a'+b'+c'は0に等しくなく；

n'は0～6であり；

R<sub>f</sub> およびR<sub>i</sub>は独立に-Br、-Cl、-F、1から10の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基および1から約10の炭素原子を有するクロロペルフル

オロアルキル基からなる群から選ばれ、かつ

$X'$  は  $-F$ ,  $-Cl$ ,  $-Br$ , または  $n' > 1$  のときそれらの混合物である。

以下の特許に記載された非イオン性（熱可塑性）型のペルフルオロネーテッドポリマもまた本発明への使用に適している、何となればそれらは加熱によって容易に軟化しかつ膜を電極に結合するのを容易にするからである。適した膜は以下の特許に記載されている。第 3, 282, 875 号；第 3, 909, 378 号；第 4, 025, 405 号；第 4, 065, 366 号；第 4, 116, 888 号；第 4, 123, 336 号；第 4, 126, 588 号；第 4, 151, 052 号；第 4, 176, 215 号；第 4, 178, 218 号；第 4, 192, 725 号；第 4, 209, 635 号；第 4, 212, 713 号；第 4, 251, 333 号；第 4, 270, 996 号；第 4, 329, 435 号；第 4, 330, 654 号；第 4, 337, 137 号；第 4, 337, 211 号；第 4, 340, 680 号；第 4, 357, 218 号；第 4, 358, 412 号；第 4, 358, 545 号；第 4, 417, 969 号；第 4, 462, 877 号；第 4, 470, 889 号；および第 4, 487, 695 号；ヨーロッパ特許出願第 0, 027, 009 号。かかるポリマは通常約 500 から約 2000 の当量を持っている。

フルオロネーテッドオレフィンモノマとスルホン酸基またはスルホン酸基に変換し得る官能基、もし必要なら、他のモノマとの共重合は当業者に公知の方法によって実行可能である。重合は、もし必要なら、ハロヒドロカーボンのような溶媒を用いた触媒重合、熱重合または放射線重合によって行うことができる。その結果得られたコポリマからのイオン交換膜の製造は臨界的ではなく、例えば、プレス成形法、ロール成形法、押し出し成形法、溶液吹付け法、分散成形法および粉末成形法などの方法が知られている。

膜の厚さは代表的には 25 から 175 ミクロン、特に 25 から 125 ミクロンである。

商業的なスルホンネーテッドペルフルオロカーボン膜の好ましい例はイー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー (E. I. du Pont de Nemours and Company) から NAFION (登録商標) の商標名で販売されている。スルホ

ン酸基はペルフルオロカーボン主鎖と結合し、操作に先立って膜は水和されて膜の乾燥重量を基準にして少なくとも約 25% の水を有する膜をもたらす。

アニオン交換樹脂の場合はイオン基は事実上塩基性であり、アミン基、水酸化第四アンモニウム、グアニジン基、および他の窒素含有塩基性基を含んでもよい。イオン基が酸性基の場合または塩基性基の場合の両方の場合にイオン化され得る基が重合化合物に結合され、その代表的な例はフェノールアルデヒド樹脂、ポリスチレン-ジビニルベンゼンコポリマ、ウレアーホルムアルデヒド樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂などである。

イオン交換膜の加水分解は当業者に公知の多くの方法によって行われ得る。加水分解はインクを膜の表面に適用する前でも後でも行ってもよく、好ましくは後である。膜は、 $-SO_3^-$  ペンダント基の場合は以下の条件、(1) 膜を 25 重量% 荷性ソーダ中に約 90°C で約 16 時間浸漬する；および (2) 膜を約 90°C に加熱された脱イオン水で二度、毎回約 30 から約 60 分、洗浄する；で 25 重量% NaOH と反応させることによって加水分解される（すなわち、そのイオンの形に変換される）。

膜はそのコポリマを織布のような布または網、ポリマまたはワイヤ製の不織布または多孔性フィルム、金属製の網または孔空き板上に支持することによって強化されてもよい。

膜および電極構造体はどのような慣用の方法でも貯蔵することができる。好ましくは、膜および電極は濾紙のような紙のシートの間でプレスされ気密のプラスチックの鞘の中に貯蔵される。

膜および電極構造体は特に燃料電池に有用である。よく知られているように、燃料電池は燃料と名付けられる酸化され得る反応剤と酸化体（オキシダント）と名付けられる還元され得る反応剤を電気化学的に結合させて電気を生成することのできる装置である。反応剤は流体、液体または気体の双方、であり、しばしば水素と酸素であり、かつ通常は分離した外部の源から電池に供給される。燃料電池は膜および電極構造体によって区画された室に分割されている。

各電極は電気的に導体であり、使用される燃料またはオキシダントを吸収し、

電極反応によって活性な物質を提供し、かつ電池の操作条件下で不当に酸化しない。燃料とオキシダントが同時に燃料電池の異なる電極に別々に供給されるとき、電位が電極を横切って発生する。電気的な負荷が電極を横切って与えられると電流がその間を流れる。このような電気的なエネルギーは一方の電極における燃料の電気触媒的酸化および他方の電極におけるオキシダントの同時的な電気触媒的な還元によって生成したものである。

膜および電極構造体は同様に電解セルに有用である。電解セル中の塩化アルカリ金属の水溶液の電解によって水酸化アルカリ金属を作るための電解セルの操業において、アルカリ金属の水溶液がカチオン交換膜によって区画されたアノード区画室に供給され水がカソード区画室に供給される。塩化アルカリ金属として通常塩化ナトリウムが用いられる。塩化カリウム、塩化リチウムなどの他の塩化アルカリ金属を使用することも可能である。対応する水酸化アルカリ金属をその溶液から高効率でまた長時間安定した条件で製造できる。電極層を有するイオン交換膜を使用する電解セルは単極 (unipolar) または双極 (bipolar) 型の電解セルであり得る。

#### 実施例

膜および電極構造体が以下のように準備され試験された。

**膜** イオン交換膜は NAFION (登録商標) NE112F 膜 (イー・アイ・デュポン、ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー (E. I. du Pont de Nemours and Company)) によって製造されかつ販売されている) である。膜は加水分解されない形で 0.05 mm (2 ミル) の厚さを有する。イオン交換ポリマは当量 1100 を持つスルホン化フルオロポリマである。膜は 7.6 cm × 7.6 cm (3 インチ × 3 インチ) のシートに切断される。

**燃料電池** 膜はアナリチックパワーコーポレーション (Analytic Power Corporation) に譲渡されたジェー ケランドおよびエス ブラウン (J. Kelland and S. Braun) による同時係属出願第 07/824,414 号に従って準備された

試験用燃料電池中で試験される。使用される電池は試験電池固定装置のプレート間に置かれ全体の試験固定装置が単一電池試験スタンドに置かれる。電池への

圧縮荷重は約 2760 kPa (400 psi) でありプレスに印加される。電池は加温された水素と酸素反応剤を用いて予め調整される。予調整が完了し電池が温度約 82°C (180°F) および圧力約 6.9 kPa (80 psi) になった時に電池は種々の負荷で動作させられる。反応剤の使用は比較的少なく、20% 以下である。負荷は単純な抵抗であり電池と直列に配置される。シャントが電池の電流を測定するために用いられエンドプレートからプレートまでの電圧が測られる。報告された電池電圧は試験固定装置のエンドプレートへの電気伝導中の損失とともに電極の分極および内部抵抗損失を含んでいる。

**電極インク** 電極インクは予め重量測定された磁気攪拌付きの瓶の中で作られた。以下の組成物が瓶中に加えられた: 2.6 gm のペルフルオロネーテッドスルホン酸 NAFION (登録商標) 溶液 (重量% で NAFION (登録商標) ポリマ 5%、イソプロピルアルコール 50%、メタノール 25% および水 20% から作られる)、390 mg の 1-メトキシ 2-プロパノール; 2 ml のイソプロパノール; および VULCAN (登録商標) カーボン支持体上の 20% 白金を有する 487.9 mg の触媒 (ブリシアスマタルズコーポレーション (Precious Metals Corp.)) によって製造されている)。インクは蓋をされた瓶の中で 15~30 分間攪拌される。電極インクは約 7 cm × 7 cm (2.75 インチ × 2.75 インチ) の電極は 10 個を作るのに十分である。

**膜および電極の作製** 予め切断されたシートが 7 cm × 7 cm (2.75 インチ × 2.75 インチ) のターゲットを有するマイラー (MYLAR (登録商標) イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー (E. I. du Pont de Nemours and Company)) から商業的に入手できる) スクリーン上に置かれる。電極インクがスクリーン上に装填され標準の硬さのゴムスキージーを使用してスクリーンを通してプレスされる。余分のインクはスクリーンから取り除かれ瓶に戻される。膜はスクリーンから取り外されランプの下で温められる。スクリーン印刷工程は約 80 mg のインクが膜に適用されるまで繰り返され、典型的には 2 回から 4 回のインクの適用が行われる。次に膜は逆さにしてスクリーン上に置かれ

る。膜の他の表面上に電極インクを印刷するために上述した工程が繰り返される。

次いで膜はVULCAN (登録商標) 粒子がすでに散布されている2枚のガラス強化TEFLON (登録商標) シートの間に置かれる。この集合体はついでTEFLON (登録商標) /Graflex プラテンの間に置かれる。2070 kPa (300 psi) (プラテンの全面積で計算して) の圧力が127°C (260°F) で2分間加えられる。

プレスされた膜はガラス強化TEFLON (登録商標) シートの間から取り外され、膜および電極構造体は69.0 mlの水、25.0 mlのイソプロピルアルコールおよび6.0 gmの荷性ソーダ (固体溶質) の溶液に1時間浸漬して加水分解される。つぎに膜および電極構造体は取り外され大量の水で洗浄される。加水分解された膜および構造体は次に5~10% (重量) の1~2ノルマルH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液に75°Cで15分間浸漬される。

膜および電極構造体は濾紙のシートの間でプレスされ引き続き使用または燃料電池への設置のためにプラスチックの鞆の中に貯蔵される。燃料電池中で、膜および電極構造体は平方フィート当たりの種々の電流での電圧について試験された。

燃料電池はオキシダントとして空気をを用いて37.8°Cおよび82.2°Cかつ101 kPa (1気圧) および638 kPa (6.3気圧) で、またオキシダントとして酸素を用いて82.2°C、638 kPa (6.3気圧) で操作された。その結果が以下の表1に示される。

表1

温度 = 37.8°C 圧力 = 101 kPa 酸化体 = 空気		温度 = 82.2°C 圧力 = 638 kPa 酸化体 = 空気		温度 = 82.2°C 圧力 = 638 kPa 酸化体 = 酸素	
アンペア/ft <sup>2</sup>	電圧	アンペア/ft <sup>2</sup>	電圧	アンペア/ft <sup>2</sup>	電圧
116	0.766	0	0.958	0	0.960
168	0.721	5	0.961	7	0.987
208	0.683	6	1.007	10	0.918
286	0.623	15	0.993	46	0.915
361	0.574	136	0.836	106	0.897
384	0.542	300	0.824	149	0.866
416	0.520	354	0.815	329	0.837
476	0.459	569	0.760	408	0.776
500	0.405	651	0.744	551	0.762
		754	0.715	691	0.743
		960	0.709	962	0.743
		2063	0.390	1000	0.726
		2406	0.398	1483	0.455
		2636	0.222	2622	0.414
				3380	0.305

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inventor's Application No.  
PCT/US 94/04060

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 H01M 8/00 H01M 8/00 H01M 8/00	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC	
D. FIELD OF SEARCHED	
Minimum documentation required (classification system followed by classification symbol)	
IPC 5 H01M 8/00	
Documents searched only for minimum documentation to the extent that such documents are indicated in the fields searched	
Inventive data base consulted (name of data base used, where pertinent, search system used)	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category <sup>1</sup>	Character of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages
X	EP A.0 068 444 (DIANOND SHAWROCK CORPORATION) 5 January 1983 see page 1, line 4; claims 6, 8, 11, 16 see page 12, line 26 - page 13, line 4; table 1 see page 15, line 6 - line 16 see page 16, line 6 - line 30 see page 17, line 23 - line 35 1, 3, 5-10, 17-19
X	EP A.0 026 979 (ASAHI GLASS COMPANY LTD) 15 April 1981 see page 3, line 7 - page 4, line 29; claim 1, 6, 9 1, 3, 9-12, 15
X	US A. 738 741 (J. V. MICHAEL) 19 April 1988 see claims 1, 4-6, 8, 11 1, 3, 18, 19

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inventor's Application No.  
PCT/US 94/04060

C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Character of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, A, 0 026 969 (ASAHI GLAS COMPANY LTD) 15 April 1981 see page 17, line 2 - line 21; claims 1, 3, 14, 16	1, 3, 9, 17-19
X	FR, A, 2 333 873 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 1 July 1977 cited in the application	1, 9
A	US, A, 4 229 490 (STEVEN N. FRANK ET AL) 21 October 1980 see claim 1	
A	EP, A, 0 483 085 (YAMAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.) 29 April 1992	1
A	US, A, 5 084 144 (N. R. K. VILAMBI REDDY ET AL) 28 January 1992 see column 9, line 58 - column 10, line 4; claims 1, 7, 14, 18	1
A	EP, A, 0 275 466 (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 27 July 1988 see column 12, line 14 - line 30; claim 12	13, 14
A	WO, A, 92 15121 (UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY) 3 September 1992 cited in the application	

Form PCT/ISA/28 (Continuation of Form No. 1) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Int. Appl. Application No. PCT/US 94/04060
EP-A-0068444	05-01-83	US-A- 4421579 AU-A- 8500182 CA-A- 1173105 JP-A- 58006988 US-A- 4469579 US-A- 4568441	20-12-83 06-01-83 21-08-84 14-01-83 04-09-84 04-02-85
EP-A-0028079	15-04-81	JP-C- 1195146 JP-A- 56036786 JP-B- 58027352 CA-A- 1147291 US-A- 4319969	12-03-84 08-04-81 08-06-83 31-05-83 15-03-82
US-A-4738741	19-04-88	AU-B- 582318 AU-A- 8219987 DE-A- 3781262 EP-A-8 0275465	15-03-89 07-07-88 24-09-92 27-07-88
EP-A-0026869	15-04-81	JP-A- 56020178 CA-A- 1171026	25-02-81 17-07-84
FR-A-2331873	01-07-77	US-A- 4039409 BE-A- 846997 DE-A- 2655070 GB-A- 1530680 JP-C- 1305668 JP-A- 52078788 JP-B- 60025508 NL-A- 7613353	02-08-77 01-04-77 30-06-77 01-11-78 13-03-86 02-07-77 18-06-85 07-06-77
US-A-4221190	21-10-80	NONE	
EP-A-0481895	29-04-92	JP-A- 4162365 US-A- 5186877	05-06-92 16-02-93
US-A-5081144	28-01-92	EP-A- 0603175 WO-A- 9304222	29-06-94 04-03-93
EP-A-0271866	27-07-88	US-A- 4752370 US-A- 4889577	21-06-88 26-12-89

Form PCT/ISA/210 (patent family search) (July 1993)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Int. Appl. Application No. PCT/US 94/04060
EP-A-0275466		AU-B- 582059 AU-A- 8219987 DE-A- 3782066 JP-C- 1512191 JP-B- 63058917 JP-A- 63179088	09-03-89 07-07-88 05-11-92 09-08-89 17-11-88 23-07-88
WO-A-9215121	03-09-92	US-A- 6234777 EP-A- 0600888 US-A- 5211984	10-08-93 15-06-94 18-05-93

Form PCT/ISA/210 (patent family search) (July 1993)

## フロントページの続き

- (72) 発明者 グロット、ワルター、グスタフ  
アメリカ合衆国 19317 ペンシルヴァニア州  
チャッツフォード パイロンコート 4  
(72) 発明者 ブルームフィールド、デイヴィッド、ピーター  
アメリカ合衆国 02116 マサチューセッツ州  
ボストン カモンウェルス アヴェニュー 180